

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-115176

⑬ Int. Cl.³C 07 D 251/22
C 08 F 2/50

識別記号

MDN

庁内整理番号

7822-4C
8215-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)4月27日

審査請求 未請求 請求項の数 16 (全12頁)

⑮ 発明の名称 光開始性部分を有するハロメチル-1, 3, 5-トリアジン

⑯ 特 願 平1-231342

⑰ 出 願 平1(1989)9月6日

優先権主張 ⑱ 1988年9月7日 ⑲ 米国(US) ⑳ 241339

⑳ 発 明 者 ミツチエル アラン アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3エム センター(番地なし)

㉑ 発 明 者 ジェームス アラン アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3エム センター(番地なし)

㉒ 出 願 人 ミネソタ マイニング アンド マニユファ クチュアリング カンパニー
アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3エム センター(番地なし)

㉓ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

光開始性部分を有するハロメチル-1, 3, 5-トリアジン

2. 特許請求の範囲

(1) トリアジン核の炭素原子上の少なくとも1個のハロメチル置換基、およびトリアジン核の別の炭素原子に結合した少なくとも1個の追加の光開始性部分を有する1, 3, 5-トリアジン化合物であつて、前記光開始性部分は化学線に露出されたときにラジカルまたはイオン連鎖反応を開始させることができる、前記化合物。

(2) 前記少なくとも1個のハロメチル基がトリハロメチル基である、請求項(1)の化合物。

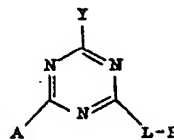
(3) 前記トリハロメチル基が、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基、およびトリヨードメチル基からなる群から選択された成員である、請求項(2)の化合物。

(4) 前記光開始性部分が、ベンゾイン基、ベンゾインアルキルエーテル基、アセトフェノン基、ジ

アルコキシアセトフェノン基、ベンゾフェノン基、フルオレノン基、アントラキノン基、チオキサントン基、トリアリールスルホニウム基、ジアリールヨードニウム基、 α -アシロキシム基、アジド基、ジアゾニウム基、3-ケトクマリン基、ビスイミダゾール基、およびハロメチル-1, 3, 5-トリアジン基からなる群から選択される、請求項(1)の化合物。

(5) (1)エチレン性不飽和の重合性化合物と(1)請求項(1)の化合物を含む放射線感受性組成物。

(6) 式



(式中、

Aはモノ-、ジ-、およびトリ-ハロメチル基からなる群から選択された成員を表わし、

YはA、L-P、NH₂、NHR、NR₂、OR、お

特開平2-115176 (2)

よびRからなる群から選択された成員を表わし、Rは個別に置換もしくは非置換アルキル基、または置換もしくは非置換アリール基を表わし、R'は置換もしくは非置換アルキル基、置換もしくは非置換アリール基、置換もしくは非置換アルケニル基、または置換もしくは非置換複素環式芳香族基を表わし、

Pは化学解に露出されたときにラジカルまたはイオン連鎖重合を開始させることができる光開始性部分を表わし、そして

Lは光開始性部分をトリアジン核に連結させている基または共有結合を表わす)

を有する化合物。

(7) Aがトリハロメチル基を表わす、請求項(6)の化合物。

(8) トリハロメチル基がトリクロロメチル基、トリプロモメチル基、およびトリヨードメチル基からなる群から選択された成員である、請求項(7)の化合物。

(9) トリハロメチル基がトリクロロメチルおよび

トリプロモメチルからなる群から選択された成員である、請求項(8)の化合物。

(10) 光開始性部分が、ベンゾイン基、ベンザインアルキルエーテル基、アセトフェノン基、シアロコキシアセトフェノン基、ベンゾフェノン基、フルオレノン基、アントラキノノン基、チオキサントニン基、トリアリールスルホニウム基、ジアリールヨードニウム基、 α -アシロキシム基、アジド基、ジアジニウム基、3-ケトクマリン基、ビスイミダゾール基、およびハロメチル-1,3,5-トリアジン基からなる群から選択される、請求項(6)の化合物。

(11) XがAを表わす、請求項(6)の化合物。

(12) YがL-Pを表わす、請求項(6)の化合物。

(13) Rが置換または非置換アリール基を表わす、請求項(6)の化合物。

(14) Rが置換または非置換複素環式芳香族基を表わす、請求項(6)の化合物。

(15) Rが置換または非置換アルケニル基を表わす、請求項(6)の化合物。

(16) (i)エチレン性不飽和の重合性化合物と(ii)請求項(6)の化合物を含む放射線感受性組成物。

5. 発明の詳細な説明

発明の分野

本発明は感光性化合物、より詳しくは、ハロメチル-1,3,5-トリアジンの誘導体に関する。

先行技術

露光されると分解して遊離基を生成する化合物(遊離基生成剤)は画像形成分野で周知である。露光されると塩基遊離基や酸基遊離基のような遊離基を生成することができる有機ハロゲン化合物は光重合性組成物の光開始剤として、また遊離基写真用組成物の光賦活剤として、または光によつて生成される酸によつて触媒される反応のための光開始剤として広く使用されてきた。これ等組成物の分光感度は本質において吸収エネルギーを有機ハロゲン化合物に伝達する増感剤の添加によつて広げることができる。光重合プロセスおよび遊離基写真プロセスにかかるハロゲン化合物を使用することはコーサー(Cosar)著「ライト-センシ

タイプ・システムズ(Light-Sensitive Systems)

(J.ワイリ&サンズ、ニューヨーク、1965年)第180~181頁および361~370頁に記載されている。

ハロメチル-1,3,5-トリアジンは多数の光化学反応のための開始剤であることが知られている。それ等は遊離基を生成して重合または色変化を開始させることに及びハロゲン供与体が存在するときの遊離基の相互作用による酸の遊離による第二の反応を開始させることに使用されている。

アクリレート単量体のラジカル重合にハロメチル-1,3,5-トリアジンを使用する例は米国特許第3,905,815号、第3,617,288号、第4,181,752号、第4,391,687号、第4,476,215号、および西独第3,517,440号に記載されている。米国特許第3,779,778号には、ポジ印刷版として有効な光可溶性性(photosolubilisable)組成物を生成するピラニルエーテル誘導体の光開始され酸触媒される分解が開示されている。発色団置換ステリル-1,

特開平2-115176 (3)

3, 5-トリアジンおよびその用途は米国特許第3,987,037号および第3,954,475号に開示されている。

ビ-およびポリ芳香族置換トリアジンを含有する放射線感受性組成物は米国特許第4,189,323号に開示されている。

重合性のエチレン性不飽和化合物のための代表的な光重合開始剤はベンジル、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ミヒラー・ケトン、アントラキノン、アクリジン、フェナジン、ベンゾフェノンなどである。例えば、ベンゾインエーテルのような光開始剤の使用は米国特許第2,722,512号に記載されている；アントラキノンは米国特許第3,044,612号に記載されている；アミノフェニルケトンと活性エチレンまたはアミノ化合物は米国特許第3,661,588号に記載されている；そして、ミヒラー・ケトンとベンゾフェノンは米国特許第3,682,641号に記載されている。

混成の光開始剤が重合性単量体と共に使用するために開示されている。非常に有効な混成開始剤

の系は米国特許第3,682,641号に記載されているようにベンゾフェノンと混合されたミヒラー・ケトンである。3-ケト-クマリンは米国特許第4,366,228号に記載されているようにミヒラー・ケトンとの有効な混成開始剤であることが示されている。四臭化炭素などのようなハロゲン化有機光開始剤は米国特許第4,113,497号に記載されているようにジアゾニウム塩との共同光開始剤 (co-photoinitiators) として使用されている。同様に、5-イソキサゾロンは米国特許第4,254,432号に記載されているようにハロメチル-1, 3, 5-トリアジンの存在下で芳香族カルボニル化合物と共に使用されたときの有効な共同開始剤である。既知の光開始剤のその他の特異組合せの例は米国特許第4,814,607号、第3,673,140号、第3,326,710号、第3,847,771号、第3,427,161号、第3,915,824号、および第4,264,709号に開示されている。

発明の概要

本発明は紫外および可視範囲のスペクトルに良好な感度を有する放射線感受性有機ハロゲン化合物を提供する。これ等化合物は放射線感受性組成物に使用するのに適する。本発明は光開始剤化合物を組合わせる必要性を解消するように一分子内に光不安定性ハロメチル-1, 3, 5-トリアジン部分と追加の光開始性部分を有する化合物を提供する。本発明の化合物は良好な光開始剤である。これ等光開始剤を含有する光重合性および光交叉結合性の組成物は印刷、複製、複写、およびその他の画像形成システムに有効である。

本発明はトリアジン核の炭素原子上の少なくとも1個のハロメチル置換基（好ましくはトリハロメチル基）、およびトリアジン核の別の炭素原子に結合した化学線に露出されるとラジカルまたはイオン連鎖重合を開始させることができる少なくとも1個の追加の光開始性部分を有する化合物を提供する。かかる光開始性部分の代表的な例はベンゾイン基、ベンゾインアルキルエーテル基、アセトフェノン基、ジアルコキシアセトフェノン基、

ベンゾフェノン基、フルオレノン基、アントラキノン基、チオキサントン基、トリアリールスルホニウム基、ジアルキルアリールスルホニウム基、ジアリールヨードニウム基、 α -アシロキシム基、アジド基、ジアゾニウム基、3-ケトクマリン基、ビスイミダゾール基、または先に言及したハロメチル-1, 3, 5-トリアジン部分に共有結合したハロメチル-1, 3, 5-トリアジンである。この化合物は約220~900 nmの波長の化学線によつて刺激されることによつて遊離基または酸またはその両方を生成することができる。

本発明の化合物は感光性組成物および要素のための光開始剤として有効である。従つて、本発明の化合物は平版や凸版やグラビア版のような印刷版の作製に有効な光重合性組成物や印刷用組成物、フォトレジストや写真要素、および露光されると可視像を得ることができる感光性のレジスト形成性組成物の中に組み入れることができる。

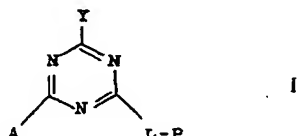
発明の詳細

ここに使用される用語「光開始性部分

特開平2-115176 (4)

(photoinitiator moiety)」は化学線に露出されるとラジカルまたはイオン連鎖重合を開始させることができる基を少なくとも1個含有する部分を意味する。

本発明のハロメチル-1,3,5-トリアジン化合物は一般式I



によつて表わすことができる。

式中、

Aはモノ-、ジ-、およびトリハロメチル基からなる群から選択された成員を表わし、

YはA、L-P、NH₂、NHR、NR₂、OR、およびRからなる群から選択された成員を表わし、Rは個別に置換もしくは非置換アルキル基(好ましくは、1~6個の炭素原子を有するアルキル基)、または置換もしくは非置換アリール基を表わし、

そしてRは置換もしくは非置換アルキル基(好ましくは、1~6個の炭素原子を有するアルキル基)、置換もしくは非置換アリール基、置換もしくは非置換アルケニル基(好ましくは、2~6個の炭素原子を有するアルケニル基)、または置換もしくは非置換複素環式芳香族基を表わし、

Pは化学線に露出されるとラジカルまたはイオン連鎖重合を開始させることができる光開始性部分を表わし、そして

Lは光開始性部分をトリアジン核に連結させている基または共有結合を表わす。

本発明に適用するハロメチル基はクロロ-、ブromo-、およびヨードメチル基であり、クロロ-およびブromoメチル基が好ましい。トリハロメチル基が好ましく;最も好ましいのはトリクロロメチルおよびトリブromoメチル基である。

Yは分子の物理的性質(例えば溶解度)または化学的性質を改質するのに有効である多様な置換基を表わし、好ましくはA、L-P、またはRを表わす。YがAを表わす場合に、トリアジン核1

個当たりの最大数のハロメチル基が遊離基生成のために利用可能になる。YがL-Pである場合、両L-P基の化学的組成は連結基L、光開始性部分P、またはその両方の組成に依存して、同一であってもよいし又は異なつていてもよい。YがRを表わす場合、そして特にRがアリール、アラケニル、または複素環式芳香族基を表わす場合、分子の分光感度は化学線に対するRの光化学的応答に基づいて変動可能である。

RまたはRがアリール基を表わす場合、アリール基は最高5環であることが好ましく、より好ましくは最高3環であり、最も好ましくは1環である。

RまたはRが置換された基である場合、置換基の具体的本性は臨界的でない。しかしながら、置換基は本発明の化合物の光開始特性または光感度に悪影響を与えないように選択されるべきである。

Pは好ましくは、ベンゾイン基、ベンゾインアルキルエーテル基、アセトフェノン基、ジアルコキシアセトフェノン基、ベンゾフェノン基、アン

トラキノン基、チオキサントン基、トリアリールスルホニウム基、ジアリールヨードニウム基、α-アシロキシム基、アジド基、ジアゾニウム基、3-ケトクマリン基、ビスイミダゾール基、フルオレノン基、または式Iのトリアジン核に共有結合したハロメチル-1,3,5-トリアジン基からなる群から選択された少なくとも1個の基を表わす。トリアジン核当たりの光開始性部分の数には上限がない;光開始性部分当たりのトリアジン核の数には上限がない;しかしながら、トリアジン核当たり少なくとも1個の光開始性部分が存在しなければならない。好ましくは、トリアジン核当たりの光開始性部分の数は1~2から2~1までの範囲にある;より好ましくは、各トリアジン核当たり1個の光開始性部分が存在する。トリアジン核に対して1個より多くの光開始性部分が存在する場合、光開始性部分は異なる属のクラスからのものであることができる又は同じ属のクラスの異なる種であることもできる。光開始性部分当たり1個より多くのトリアジン核が存在する場合、

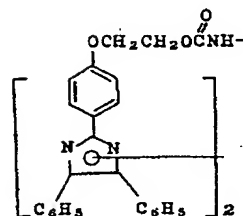
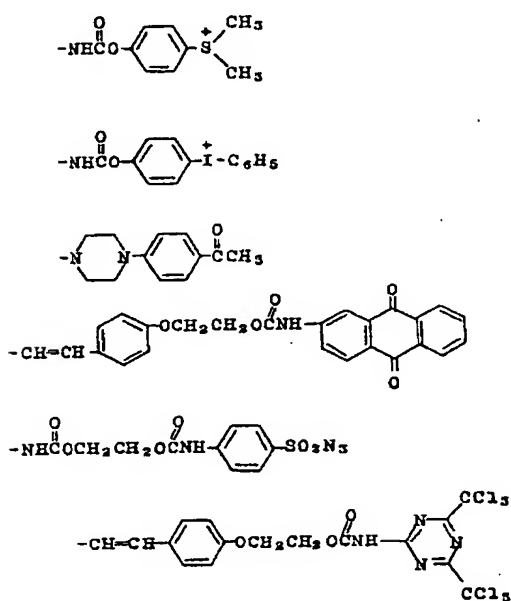
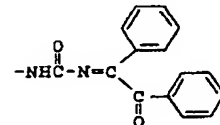
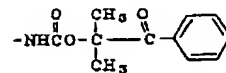
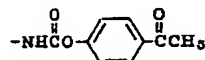
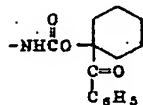
特開平2-115176 (5)

トリアジン核は異なる種のものであることができる。

Lは光開始性部分(単数または複数)をトリアジン核に連結させている基を要する。Lの厳密な本性は臨界的でないが、それは化合物の光開始特性または光感度に抵触しない又は悪影響を与えないように選択されるべきである。Lは単一基であることもできるし又は複数の基の組合せからなることもできる。さらに、Lは共有結合でもよい。連結基として通ずる基はカルバマート基(-NHCO₂)、尿素(-NHCONH-)、アミノ(-NH-)、アミド(-CONH-)、脂肪族(例えば、10個までの炭素原子を有する脂肪族)、アルキル(例えば、10個までの炭素原子を有するアルキル)、ハロアルキル(例えば、10個までの炭素原子を有するハロアルキル)、アルケニル(例えば、10個までの炭素原子を有するアルケニル)、アリール(例えば、1個の環を有するアリール)、スチリル、エステル(-CO₂-)、エーテル(-O-)、およびそれ等の組合せなどである。合成の容易さを基準にす

ると、トリアジン核に直接結合するのに最も好ましい基はカルバマート、尿素、アミノ、アルケニル、アリール、およびエーテルである。

次に代表的な-L-P基を例示する：



本発明の化合物を製造するための一方法はイソシアナト置換ハロメチル-1,3,5-トリアジンと、イソシアネート基と反応性の基を有する光開始剤との付加反応による。イソシアナト置換トリアジンはユー・フォン・ギジツキ(U. Von Giezeki)の論文、アングewannte Chemie・インターナショナル・エディション・イン・イングリッシュ(Angew. Chem. Int. Ed. Eng.) 1971, 10, 403に記載されている手順に従って対応アミノ誘導体から製造できる。この反応に通ずるイソシアナト-1,3,5-トリアジンを挙げる：2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-イソシ

特開平2-115176 (6)

アナト-1, 3, 5-トリアジン、
 2-イソシアナト-4-メチル-6-トリクロ
 メチル-1, 3, 5-トリアジン、
 2-イソシアナト-4-フェニル-6-トリクロ
 ロメチル-1, 3, 5-トリアジン、
 2-イソシアナト-4-メトキシ-6-トリクロ
 ロメチル-1, 3, 5-トリアジン、
 2-イソシアナト-4-(p-メトキシフェニル)
 -6-トリクロロメチル-1, 3, 5-トリ
 アジン、
 2-イソシアナト-4-(p-メトキシステリル)
 -6-トリクロロメチル-1, 3, 5-トリ
 アジン、
 2-イソシアナト-4-(m, p-ジメトキシフ
 エニル)-6-トリクロロメチル-1, 3,
 5-トリアジン。

イソシアナト基と化合する代表的な光開始剤は
 1-ベンゾイルシクロヘキサノール〔イルガキュ
 ア (Irgacure)[®] 184〕、4-ヒドロキシアセト
 フェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4-

アミノベンゾフェノン、2-アミノ-9-フルオ
 レノン、2-アミノアントラキノン、2-ヒドロ
 キシメチルアントラキノン、4-ピペリジノアセ
 トフェノン、4-ヒドロキシジフェニルヨードニ
 ウム塩、ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスル
 ホニウム塩、および2, 4-ビス(トリクロメ
 チル)-6-ヒドロキシエチルアミノ-1, 3,
 5-トリアジンなどである。

イソシアネート付加反応は溶剤例えばトルエン、
 ピリジン、ベンゼン、キシレン、ジオキサン、テ
 トラヒドロフランなどや混合溶剤の存在下で行う
 ことができる。反応の時間および温度は使用する
 具体的化合物および触媒に依存する。この反応を
 行うためには、一般に、約25~150℃の範囲
 の温度で約1~72時間で十分である。好ましく
 は、反応は室温で3~72時間行われる。好まし
 い触媒はジ-*n*-ブチル錳ジラウレートである。

本発明の化合物を製造するためのその他の方法
 は若林他論文、ブリテン・オブ・ザ・ケミカル
 ・ソサエティ・オブ・ジャパン (Bulletin of

the Chemical Society of Japan) 1969年第
 42巻2924~30頁の教示による、開始性置
 換基を有する有機ニトリルとハロアセトニトリル
 との共三量体化 (cotrimetisation) である。さ
 らに別の方法は米国特許第3,987,037号の教
 示による、光開始性官能基を有するアルデヒド化
 合物の縮合反応である。さらに別の方法は遊離ヒ
 ドロキシまたはアミノ基を有する光開始剤を使用
 してのハロメチル-1, 3, 5-トリアジン上の
 求核置換反応である。

本発明の光開始剤は同じ分子内にハロメチル-
 1, 3, 5-トリアジン部分とさらに別の光開始
 性部分とを兼ね備えているので、各タイプの光開
 始剤を個別に添加する必要性を解消する。例えば、
 一方の部分によつて生成される遊離基がもう一方
 の部分の鎖分解を誘発するような相乗効果をもた
 らすことができ、実際、それにより、直接の光反
 答によつてすでに生じているであろう同反応を促
 進する。

化学線に露出されると数種類の光生成物を生成

して同じ反応を開始させるであろうそれ等部分の
 組合せを選択することもできる。例えば、ベンゾ
 イン基と組合わされたハロメチル-1, 3, 5-
 トリアジン部分はハロゲン基およびベンゾイル基
 を(他の非同定遊離基種と共に)生成することによ
 つてラジカル重合を開始させることができる。

複数の反応を開始させるであろうそれ等部分の
 組合せを選択することもできる。例えば、ハロメ
 チル-1, 3, 5-トリアジンとスルホニウム塩
 から誘導された化合物は遊離基、およびアクリレ
 ートとエポキシ単量体からなる混合物を硬化させ
 るルイス酸を、両方とも、生成することができる。

さらに、各光開始性部分の発色団は各部分が(a)
 放射線に広く応答し、それによつて商業的に入手
 できる様々な光源のより効率的な利用を可能にする
 か、又は(例)異なる波長に狭く応答し、それによ
 つて多段反応を段階的に開始させることを可能に
 するように選択することもできる。後者の例はラ
 ジカル重合を開始させるためにハロメチル-1,
 3, 5-トリアジン部分が光吸収するところの波

特開平2-115176 (7)

長で化合物を第一照射し、次いで、イオン交叉結合反応を開始させるためにもう一方の光開始性部分が光吸収するところの波長で化合物を照射するものである。

本発明の化合物を含有する重合性組成物の、具体的波長範囲の化学線に対する感度は例えばシアニン、カルボシアニン、メロシアニン、スチリル、アクリジン、多環式芳香族炭化水素、ポリアリールアミン、およびアミノ置換カルコンのような紫外および可視光増感剤の組み入れによつて増大させることができる。通ずるシアニン染料は米国特許第3,495,987号に記載されている。通ずるスチリル染料およびポリアリールアミンはコーサー著「ライト・センシティブ・システムズ」(J. Wiley & Sons, ニューヨーク、1965年)第361〜369頁に記載されている。増感剤として有効である多環式芳香族炭化水素例えば2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセンは米国特許第3,640,718号に開示されている。増感剤として有効なアミノ置換カルコンは米国特許

第3,617,288号に記載されている。本発明の化合物はベンゾフェノン、ベンゾインエーテル、チオキサントン、ベンジル、およびミヒラー・ケトンを含むその他の光開始剤との組合せて、感光性組成物中に使用することもできる。本発明の化合物は米国特許第4,259,432号に開示されているジアルキルアミノ芳香族カルボニル化合物との組合せて使用されているトリアジンの代わりに；また1984年5月23日付けの欧州出願第0109291号に開示されている2-(ベンザイルメチレン)-5-ベンゾチアゾリデンチアゾール-4-1化合物との組合せて使用されているトリアジンの代わりに；また米国特許第4,505,793号に開示されている3-ケト置換クマリン化合物との組合せて使用されているトリアジンの代わりに；また米国特許第4,239,850号、特開昭60-60104号、および西独公開明細書第2,851,641号に記載されているものとの組合せて使用されているトリアジンの代わりに置き換えることができる。

本発明の光開始剤は不飽和の、ラジカル開始され、連鎖生長する付加重合性化合物と、本発明の光開始剤と、さらに任意的に、1種以上の充填剤、バインダー、染料、重合禁止剤、色前駆体、酸基掃去剤などからなる光重合性組成物に使用することができる。本発明の光開始剤は重合性化合物の重合を開始させるのに十分を量で存在するべきである。100部の重合性化合物に対して、約0.005〜10部の本発明の化合物、約0〜200部の充填剤、約0〜200部のバインダー、約0〜10部またはそれ以上の染料、重合禁止剤、色前駆体、酸基掃去剤などが、重合性組成物の具体的用途の要求に応じて、存在することができる。好ましくは、重合性化合物100部毎に、光開始剤1〜7.5部、およびバインダー25〜150部が存在する。

本発明の組成物に通ずる、不飽和の、ラジカル開始され、連鎖生長する付加重合性化合物はアルキレンまたはポリアルキレングリコールジアクリレート、例えば、エチレングリコールジアクリレ

ート、ジエチレングリコールジアクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-プロパンジオールジメタクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリメタクリレート、1,4-シクロヘキササンジオールジアクリレート、ペンタエリトリールテトラメタクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート；ビス〔1-(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシ)〕-p-プロポキシフェニルジメチルメタン、ビス〔1-(2-アクリロキシ)〕-p-エトキシフェニルジメチルメタン、トリスヒドロキシエチル-イソシアヌレートトリメタクリレート、分子量200〜500のポリエチレングリコールのビスアクリレートおよびビスメタクリレート、およびその他同種のもの；不飽和アミド、例えば、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、ジエチレントリアミントリアクリルアミ

特開平2-115176 (8)

ド、 β -メタクリルアミノエチルメタクリレート；ジビニルスクシネートや、ジビニルアジペートや、ジビニルフタレートのようなビニルエステルなどである。好ましい不飽和化合物はペンタエリトリートテトラアクリレート、ビス〔 p -(3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、およびビス〔 p -(2-アクリロキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタンなどである。これ等エステルの混合物も使用することができ、同様にこれ等エステルとアクリル酸やメタクリル酸のアルキルエステルとの混合物も使用することができる。かかるアルキルエステルはメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、 n -ヘキシルアクリレート、ステアリルアクリレート、アリルアクリレート、ジアリルフタレート、およびその他の同種のものを包含する。

本発明の感光性組成物を製造するためには、成分を溶液または均一な分散物にするようにどのような順序で混合し攪拌または混練してもよい。感

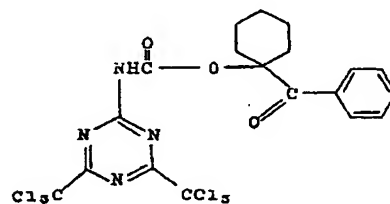
光性組成物を適切なベースまたは支持体上に塗布し、そしてその塗膜を乾燥することによつて、感光性要素を製造することができる。乾燥厚さは代表的には約0.00005～約0.075インチの範囲にある。

感光性組成物のために適するベースまたは支持体は金属（例えば、スチールやアルミニウムのプレートや、シートや、ホイル）、および、付加重合体（例えば、塩化ビニリデン、塩化ビニル、酢酸ビニル、スチレン、イソブチレン重合体および共重合体）や、線状重合重合体（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジブアミド/アジペート）を包含する様々なフィルム形成性の合成または高重合体からなるフィルムやプレートなどである。

次に実施例によつて本発明をさらに詳しく例証する。 λ_{max} の値は別に言及されていない限りテトラヒドロフラン中で測定した。

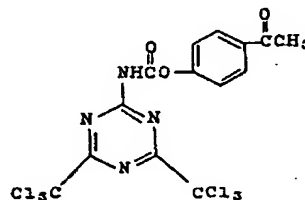
実施例 1

乾燥トルエン40ml中に1-ベンザイルシクロヘキサノール〔イルガキュア (Irgacure)^R 184〕0.01モルとジ- n -ブチル錫ジラウレート12滴を含有する溶液に、トルエン中の2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-イソシアナト-1,3,5-トリアジン0.01モルの溶液を加えた。この反応混合物を窒素で N_2 下で24～72時間還流した。減圧下で回転蒸発器によつて溶剤を除去し、そして残留物をシリカゲルカラム(100gをジクロロメタンと共に充填したもの)に装填しジクロロメタンで溶離した。主要化合物を集め、そして溶剤を回転蒸発器で除去して生成物を生じた。生成物は115～119℃の融点と236nmの λ_{max} を有していた。生成物の構造式を下に示す。



実施例 2

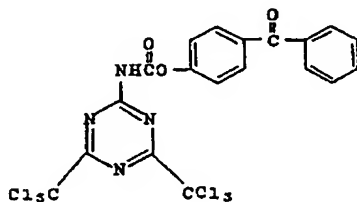
1-ベンザイルシクロヘキサノールの代わりに4-ヒドロキシアセトフェノンを使用した以外は、実施例1の手順を繰り返した。生成物は140～143℃の融点と、280nm、234nmの λ_{max} を有していた。生成物の構造式を下に示す。



特開平2-115176 (9)

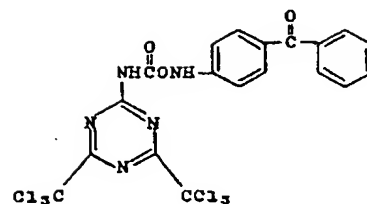
実施例 3

1-ベンザイルシクロヘキサノールの代わりに4-ヒドロキシベンゾフェノンを使用した以外は、実施例1の手順を繰り返した。生成物は105～109℃の融点と、288 nm、234 nmの λ_{\max} を有していた。生成物の構造式を下に示す。



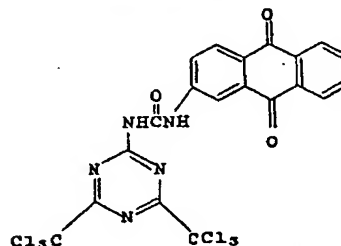
実施例 4

1-ベンザイルシクロヘキサノールの代わりに4-アミノベンゾフェノンを使用したこと以外は、実施例1の手順を繰り返した。生成物は225～228℃の融点と、298 nm、234 nmの λ_{\max} を有していた。生成物の構造式を下に示す。



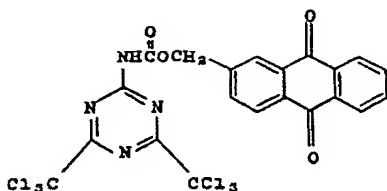
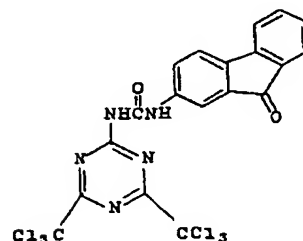
実施例 5

1-ベンザイルシクロヘキサノールの代わりに2-アミノアントラキノンを使用した以外は、実施例1の手順を繰り返した。生成物は260℃を越す融点と、279 nm、241 nmの λ_{\max} を有していた。生成物の構造式を下に示す。



実施例 6

1-ベンザイルシクロヘキサノールの代わりに2-(ヒドロキシメチル)アントラキノンを使用した以外は、実施例1の手順を繰り返した。生成物は253～255℃の融点と255 nmの λ_{\max} を有していた。生成物の構造式を下に示す。

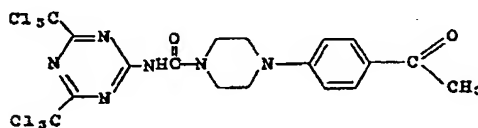


実施例 7

1-ベンザイルシクロヘキサノールの代わりに2-アミノ-9-フルオレノンを使用した以外は、実施例1の手順を繰り返した。生成物は260℃を越す融点と266 nmの λ_{\max} を有していた。生成物の構造式を下に示す。

実施例 8

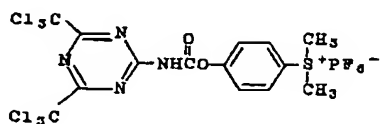
1-ベンザイルシクロヘキサノールの代わりに4'-ピペラジノアセトフェノンを使用した以外は、実施例1の手順を繰り返した。生成物は179～182℃の融点と、314 nm、238 nmの λ_{\max} を有していた。生成物の構造式を下に示す。



実施例 9

特開平2-115176 (10)

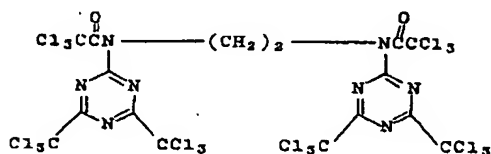
テトラヒドロフラン60ml中の2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-イソシアナト-1, 3, 5-トリアジン1.14g(3.3ミリモル)およびジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスファート1.0g(3.3ミリモル)の溶液に、ジ-n-ブチル錫ジラウレート12滴を滴加した。この反応混合物を室温で4日間攪拌し、それから溶剤を減圧下で回転蒸発器で除去した。残留物をヘキササンで処理し、そして固体をろ過し乾燥して生成物1.01gを生じた。生成物は160~163℃の融点と242nmの λ_{\max} を有していた。生成物の構造式を下に示す。



実施例 10

0℃の乾燥トルエン中の2-アミノ-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリア

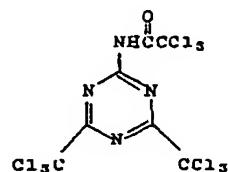
ジンは209~123℃の融点と274nmの λ_{\max} を有していた。生成物の構造式を下に示す。



実施例 12

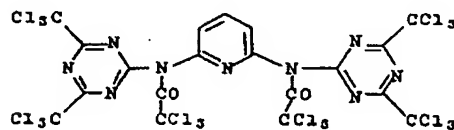
2-アミノ-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジンの代わりに2, 6-ビス-[2, 4-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジニル-(6)-アミノ]ピリジンを使用した以外は実施例10の手順を繰り返した。生成物は243~248℃の融点と、324nm、233nmの λ_{\max} を有していた。生成物の構造式を下に示す。

ジン1当量の溶液に、乾燥トルエン中のトリクロロアセチルクロリドの溶液を、15分かけて滴加した。得られた溶液を窒素雰囲気下で3時間加熱還流し、そして室温に冷却した。溶剤を減圧下で回転蒸発器によつて除去した。沈殿物をろ過し乾燥して生成物を生じた。生成物は101~108℃と239nmの λ_{\max} を有していた。生成物の構造式を下に示す。



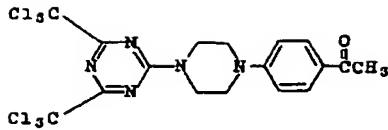
実施例 11

2-アミノ-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジンの代わりにN, N'-ビス[2, 4-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジニル-(6)]エチレンジアミンを使用した以外は、実施例10の手順を繰り返した。



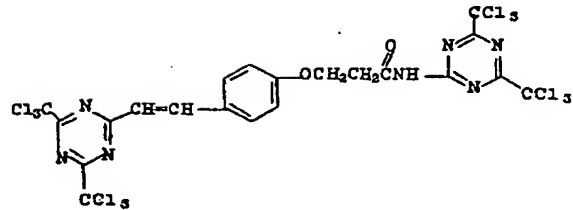
実施例 13

トルエン25ml中の2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン2.3ミリモルの溶液に、1当量の4-ピペラジノアセトフェノンを加えた。この反応混合物を窒素雰囲気下で室温で24時間攪拌した。減圧下で回転蒸発器によつて溶剤を除去し、そして残留物を少量のジクロロメタン中に溶解し、シリカゲルのカラム(100gをヘキササン中に充填したもの)に装填し、そしてヘキササンで溶離した。適切な画分をブールし、そして溶剤を回転蒸発器によつて除去して生成物を生じた。生成物は152~155℃の融点と、312nm、240nmの λ_{\max} を有していた。生成物の構造式を下に示す。

**実施例 1 4**

テトラヒドロフラン 30 ml 中の 2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-〔p-(2-ヒドロキシエトキシ)スチリル〕-1,3,5-トリアジン 1.0 g (2.0 ミリモル) および 2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-イソシアナト-1,3,5-トリアジン 0.71 g (2.0 ミリモル) の溶液に、ジブチル錫ジラクトレート 10 滴を添加した。この反応混合物を室温で 7 2 時間撹拌した。それから溶液を減圧下で回転蒸発器で濃縮した。沈殿物をろ過し乾燥して生成物 1.12 g を生じた。生成物は 172~174℃ の融点を有していた。生成物の構造式を下に示す。

社製)と赤色顔料(ピグメントレッド 48、C. I. 15865)の 1:1 混合物 14.88 g からなる溶液をつくつた(赤色顔料 9.4 重量%の共沸混合物溶液)。この溶液 2.5 g にジメチルアミノベンジルアセトン(DMBA) 2.5 滴、開始剤 10 滴を加え、そして得られた溶液を暗所で 15 分間撹拌した。この溶液をガラスウールでろ過し、そして粗面化された陽極酸化アルミニウムプレート上に #12 マイヤーペースで塗布した。プレートを 66℃ で 2 分間乾燥し、そして室温に冷却した。これにトップコート配合物〔カルボキシメチルセルロースエーテル(CMC-7L) 5.00 g、界面活性剤「トリトン(Triton)」X-100 (水中の 10%) 0.26 g、および水 95 g からなる〕を #14 マイヤーペースで適用し、そしてこの塗膜をヒートガンで丁寧に乾燥した。これ等プレートは $\sqrt{2}$ 、21 段階(step)のスタUFFER (Stuffer) ステッププレートを介して 2 kw フォトポリマーランプを装備した 3 M セブシテイ露光ユニット中のドローダウン(draw-down)ガラスの上面で空

特開平 2-115176 (11)**実施例 1 5**

この実施例は本発明のハロメチル-1,3,5-トリアジンを含有する感光性要素の製造を例証するものである。

1-プロパノールと水の共沸混合物(71.8% 1-プロパノール/28.8% 水) 74.24 g、ペンタエリトリールテトラアクリレート(「サルトマー(Sartomer)」単量体 SR-295、アルコケミカル社製) 4.32 g、オリゴマー(米国特許第 4,228,232 号に従つて製造されたものであり、メチルエチルケトン中の 60.9%) 5.64 g、トリエチルアミン 0.30 g、およびポリ酢酸ビニル-メチラール樹脂(「フォルムバル(Formvar)」12/85 T、ユニオンカーバイド

気中で 5 秒間露光された。それから、これ等プレートは脱イオン水 784.40 g、メタ珪酸ナトリウム 5 水和物 16.70 g、1-プロパノール 33.40 g、界面活性剤(「ダウファックス(Dowfax)-2A1」、ダウケミカル社製) 0.50 g (水中の 45% 溶液) からつくられた現像液中に 15 秒間浸漬され、そして 4" x 4" のコットンパッドで 10 回拭かれた。実施例 1~8、10~12 のトリアジンの相対感度を第 2 表に示す。

第 2 表

開始剤	ソリッドステップ(Solid Step)
実施例 1	13
実施例 2	10
実施例 3	9
実施例 4	8
実施例 5	8
実施例 6	8
実施例 7	13
実施例 8	12
実施例 10	13
実施例 11	13
実施例 12	13

当業者には、本発明の範囲および思想を逸脱することなく本発明の様々な変更および変形が明らかになるであろうので、本発明がここに挙げた例示的図様に不当に限定されるものではないことが理解されるはずである。

代理人 浅 村 結

特開平2-115176 (12)

手 続 補 正 書 (自発)

平成 1 年 11 月28日

特 許 庁 長 官 殿

1. 事件の表示

平成 1 年特許願第 231342 号

2. 発明の名称

光開始性部分を有するハロメチル-1,
3,5-トリアジン

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 ミネソタ マイニング アンド
マニユファクチュアリング カンパニー

4. 代 理 人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新 大 手 町 ビ ル デ ィ ング 331
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)
氏 名 (6669) 浅 村 結

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容 別紙のとおり

- (1) 明細書14頁13行の「1~2から2~1」を「1:2~2:1」に訂正する。
- (2) 同、14頁10行~11行の「トリアジン核当たり
-----存在」を「少なくとも1個の光開始性部分および少なくとも1個のトリアジン核が存在」に訂正する。

